

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> C07C 11/18, 11/167, 239/08, 7/20, C07F 9/09, 9/50, C08F 2/40	A1	<b>(11) 国際公開番号</b> WO99/44972  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年9月10日(10.09.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/01017  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年3月3日(03.03.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/67872 1998年3月3日(03.03.98) JP 特願平10/292987 1998年9月30日(30.09.98) JP  <b>(71) 出願人</b> (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人</b> (米国についてのみ) 浮田啓三(UKITA, Keizo)(JP/JP) 小野寺優子(ONODERA, Yuko)(JP/JP) 〒711-0934 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1 日本ゼオン株式会社 水島支社内 Okayama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, ID, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title:</b> POLYMERIZATION-INHIBITING COMPOSITION, POLYMERIZATION INHIBITOR AND METHOD FOR INHIBITING POLYMERIZATION  <b>(54) 発明の名称</b> 重合防止性組成物、重合防止剤、及び重合防止方法  <b>(57) Abstract</b> The present invention relates to a polymerization inhibitor which comprises: (a) at least one compound selected from the group consisting of a compound having a NO radical in its molecule and a precursor capable of forming a NO radical and (b) a phosphorus-containing compound, in a weight ratio of (a) to (b) of 1:10 to 100:1. Specifically, there are provided a method for inhibiting the polymerization of (c) at least one monomer selected from the group consisting of a conjugated diene, an aromatic vinyl, an ethylenically unsaturated nitrile and an $\alpha$ -olefin wherein the at least one monomer is present together with the above-mentioned polymerization inhibitor, and a polymerization-inhibiting composition containing the monomer (c) and the above-mentioned polymerization inhibitor.		

# (57)要約

本発明は、分子内にN<sup>●</sup>Oラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(a)、及びリン含有化合物(b)を含有し、該化合物(a)とリン含有化合物(b)の重量比が1:10~100:1である重合防止剤に関するものである。

具体的には、該重合防止剤を、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及びα-オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体(c)と共存させる、該単量体(c)の重合防止方法、及び該重合防止剤と該単量体(c)を含有する重合防止性組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	共和国	TR トルコ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CC 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UZ ウズベキスタン
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	VN ヴェトナム
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	YU ユーゴスラビア
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	ZA 南アフリカ共和国
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	
		RU ロシア	

## 明細書

## 重合防止性組成物、重合防止剤、及び重合防止方法

5      技術の分野

本発明は、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、 $\alpha$ -オレフィンなどの単量体の重合防止技術に関し、さらに詳しくは、これらの単量体や単量体混合物、単量体を含有する炭化水素混合物などの製造、精製、貯蔵、輸送、調合、使用などの様々な作業段階において、好ましくない早期重合の発生を防ぐための重合防止性組成物、重合防止剤、及び重合防止方法に関する。

背景技術

共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、 $\alpha$ -オレフィンなどの単量体は、その製造、精製、貯蔵、輸送、調合、使用などの様々な作業段階において、早すぎる重合を起こしやすい。早期重合が起こると、単量体の重合体による汚染、粘度の増加、ゲル化、反応性の喪失などが生じる。また、早期重合により、熱交換器、貯蔵容器、移動ライン、ポンプ、蒸留装置などが重合体により汚染され、洗浄の経費の増大、製造効率の低下、材料の損失などの問題が発生する。このような早期重合に関連する問題点について、共役ジエンの精製工程を例にとって、さらに具体的に説明する。

共役ジエン、共役ジエンを含有する炭化水素混合物（例えば、C4炭化水素留分及びC5炭化水素留分）、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物（ガス及び液体分解操作の後のオレフィン系炭化水素化合物の回収工程での混合物）、共役ジエンを

含有する単量体混合物（例えば、合成ゴム製造用の単量体混合物）などは、例えば、蒸留、抽出蒸留、抽出、向流抽出、水素処理、水素化精製、熱処理、その他の類似の処理、処理前の予熱、あるいは貯蔵、移送、加工などをする際に、共役ジエンの重合及び／または  
5 共役ジエンと他の共重合可能な不飽和化合物との共重合が起こりやすい。

例えば、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、抽出蒸留を含む蒸留操作により、精製共役ジエンを分離回収する際に、重合反応が起こりやすく、溶媒可溶性ポリマーや架橋した溶媒不溶性ポリ  
10 マーが生成する。溶媒可溶性ポリマーは、ゴム状ポリマーとも呼ばれ、抽出蒸留塔、蒸留塔、熱交換器、配管などの諸装置を汚す。架橋した溶媒不溶性ポリマーは、多孔質不溶性のポリマーであって、その外観からポップコーンポリマーと呼ばれている。このポップコーンポリマーは、共役ジエンの蒸気や液体の存在下に自己増殖し、  
15 装置を急速に詰まらせるだけではなく、除去及び制御が極めて困難であるため特に望ましくない。ポップコーンポリマーは、一旦生成すると、それを種（シード）として、いわば指数的に増殖する。ポップコーンポリマーは、強靱な架橋ポリマーであるため、既知の溶媒に不溶で、しかも加熱しても熔融しない。したがって、ポップコーンポリマーを除去するには、機械的手段によりクリーニングする  
20 以外に有効な除去法がない。クリーニングのためには、装置を一時停止して解体し、ポリマーの堆積物を機械的に除去する必要がある、手間がかかると共に、経済的な不利は免れない。また、機械的なクリーニングでは、ポップコーンポリマーを完全に除去することができないため、再稼働すると、装置中に残存する微量のポップコーン  
25 ポリマーが種となって、再びポップコーンポリマーの増殖が始まる。

共役ジエンを含有する炭化水素混合物を、抽出蒸留を含む蒸留操作に付して精製共役ジエンを製造する方法では、気相と液相との共存、適度の操作温度、高いモノマー純度、水分の混入、鉄錆の存在など、重合反応が生じ易い条件が揃っている。したがって、従来より、各種重合禁止剤を使用する方法が提案されているが、それらの重合禁止効果が不十分なため、ゴム状ポリマーやポップコーンポリマーの生成を抑制することが困難で、装置の目詰まりを生じることがあった。重合禁止効果を高めるために、重合禁止剤を多量に用いると、タール状になり、エネルギーの無駄となったり、抽出蒸留の抽出効率が低下するといった問題が生じる。

また、ガス及び液体分解操作の後、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物などのオレフィン系炭化水素化合物を回収するプロセスでは、オレフィン系化合物やアセチレン系化合物の水素添加による変換、蒸留、または抽出などにより、各種オレフィン系炭化水素化合物の分離操作などの処理が行われる。これらの処理機器には、共役ジエン等の重合に起因すると推定される堆積物（着き垢）が生成しやすい。このような堆積物が過剰に蓄積すると、装置の熱効率や蒸留塔の分離効率を下げたり、配管詰まりを引き起こす。さらに、共役ジエンとスチレンなどのビニル芳香族化合物とを含む単量体混合物は、貯蔵中に重合する傾向を示すことが知られている。

従来、共役ジエンを含有する石油留分の蒸留装置内での重合を防止するため、N，N－ジアルキルヒドロキシルアミンの存在下にC5炭化水素留分を蒸留する方法が提案されている（特開昭50－112304号公報）。しかし、N，N－ジアルキルヒドロキシルアミン単独では、重合防止効果が充分ではない。米国特許第3，37

- 1, 124号公報には、SBRの製造工程から排出される少なくとも一種の共役ジエンを含有するモノマーの分別蒸留による回収系において、ポップコーンポリマーの生成を抑制するために、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとそのシュウ酸塩〔ビス(ジエチルヒドロキシルアミン)オキサレート〕を重合禁止剤として使用する  
5 方法が提案されている。シュウ酸塩は、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとシュウ酸とを反応させることにより得ることができる。しかしながら、シュウ酸は、抽出蒸留塔を腐食するという問題がある。シュウ酸塩単独では、重合防止効果が充分ではない。
- 10 特開平4-189810号公報には、エステル部分にシクロヘキセニル基を有する(メタ)アクリレート混合物にエポキシ化剤を作用させて、当該シクロヘキセニル環の二重結合をエポキシ化するに当たって、熱重合を防ぐために、分子状酸素含有ガスと共に、〔A群〕ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メ  
15 トキシフェニル、フェノチアジン、ピペリジンなどと、〔B群〕リン酸、リン酸カリウムなどのリン含有化合物とを共存させる方法が開示されている。しかし、該公報にA群の代表例として示されているハイドロキノンと、B群のリン含有化合物との組み合わせを用いて、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の抽出蒸留を行ったところ、充分な重合防止効果を得ることができないことが判明した。  
20

また、従来より、分子中に安定なNOラジカル(遊離ラジカル)をもつ化合物や、処理条件下で安定なNOラジカルをその場で生成する化合物を重合防止剤として使用することが提案されている(特開平4-26639号公報など)。しかしながら、これらの化合物  
25 を単独で使用したのでは、充分な共役ジエンの重合防止効果を得ることができない。

このような早期重合の問題は、共役ジエンのみならず、その他の多数の単量体においても、様々な作業段階で起こりやすい。

#### 発明の開示

- 5      本発明の目的は、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、 $\alpha$ -オレフィンなどの単量体や単量体混合物、該単量体を含有する炭化水素混合物などの製造、精製、貯蔵、輸送、調合、使用などの様々な作業段階において、好ましくない早期重合の発生を防ぐための重合防止剤、並びに重合防止方法を提供することにある。
- 10

また、本発明の目的は、前記単量体と重合防止剤とを含有する重合防止性組成物を提供することにある。

- 特に、本発明の目的は、共役ジエン、共役ジエンを含有する炭化水素混合物、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物、共役ジエンを含有する単量体混合物などを処理、貯蔵などする際に、共役ジエンの（共）重合を高度の水準で防止するための新しい重合防止剤、重合防止方法、重合防止剤と共役ジエンとを含有する重合防止性組成物を提供することにある。
- 15

- 本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、重合防止剤として、分子中にNOラジカル（NO $\cdot$ ）をもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物とリン含有化合物とを組み合わせ使用することが、共役ジエンなどの各種単量体の早期重合を防止する上で、極めて有効であることを見いだした。
- 20

- 25      本発明の重合防止剤は、例えば、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって精製共役ジ

エンを分離生成するプロセスにおいて、蒸留工程に存在させると、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を顕著に抑制することができる。本発明の重合防止剤は、共役ジエンを多量に含有する炭化水素混合物などだけではなく、共役ジエンを微量に含む炭化水素混合物などにも極めて有効である。本発明の重合防止剤は、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、 $\alpha$ -オレフィンなどの単量体の重合防止にも有効である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）、リン含有化合物（b）、並びに、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及び $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体（c）を含有し、該化合物（a）とリン含有化合物（b）との重量比が1：10～100：1である重合防止性組成物が提供される。

また、本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）と、リン含有化合物（b）とを含有し、該化合物（a）とリン含有化合物（b）との重量比が1：10～100：1である、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及び $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体（c）の重合防止剤が提供される。

さらに、本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）とリン含有化合物（b）とを、該化合物（a）とリン含有化合物（b）との重量比1：10～100



0 : 1 で、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及び  $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 (c) と共存させる重合防止方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

- 5      C 4 炭化水素留分から精製 1, 3-ブタジエンを得るための抽出蒸留工程を含む蒸留工程を示すフロー図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 1. 単量体

- 10      本発明の重合防止技術は、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及び  $\alpha$ -オレフィンに適用することができる。共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどが挙げられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。エチレン性不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど  
15      が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

- 20      これらの中でも、本発明の重合防止剤は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を抑制するのに特に効果的である。共役ジエンについては、下記に詳述する。

##### 2. 共役ジエン

- 25      本発明において、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどを挙げるができる。本発明の重合

防止剤は、共役ジエンまたは共役ジエンを含有する混合物に好適である。共役ジエンを含有する混合物としては、共役ジエンを含有する炭化水素混合物、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物、共役ジエンを含有する単量体混合物などを挙げることも  
5 ができる。

共役ジエンを含有する炭化水素混合物とは、少なくとも一種の共役ジエンを含有する各種炭化水素の混合物である。精製共役ジエンの分離生成の出発原料として使用する共役ジエンを含有する炭化水素混合物は、特に限定されないが、代表的なものとして、イソプレン  
10 ンを含有するC5炭化水素留分、1,3-ブタジエンを含有するC4炭化水素留分などの石油留分を挙げることができる。

C5炭化水素留分は、炭化水素のスチームクラッキングやその他の高温処理によりエチレンを製造する際に副生する。C5炭化水素留分は、通常、25～70℃の沸点範囲を持ち、飽和度の異なる各種のC5炭化水素が含まれており、さらに、ある種のC4炭化水素  
15 やC6炭化水素が含まれることもある。C5炭化水素留分には、一般に、n-ペンタン、イソペンタン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、イソプレン、トランス-1,3-ペンタジエン、シス-1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、2-ブチン、イソプロペニルアセチレン、イソプロピルアセチレン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエンなどが含まれて  
20 いる。

ナフサ分解油などのC4炭化水素留分には、一般に、プロパン、  
25 プロピレン、イソブテン、アレン、n-ブタン、イソブテン、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1,3-ブタ

ジエン、メチルアセチレン、1, 2-ブタジエン、ビニルアセチレンなどの各種炭化水素が含まれている。

共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物としては、ガス及び液体分解操作の後、エチレン、プロピレン、ブテン、  
5 ブタジエン、及びこれらの混合物などのオレフィン系炭化水素化合物を回収するプロセスでの不飽和オレフィン系炭化水素混合物を挙げることができる。これらの不飽和オレフィン系炭化水素混合物から、水添、蒸留、抽出などの操作により、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエンなどが分離回収される。

10 共役ジエンを含有する単量体混合物としては、例えば、SBRなどの合成ゴム製造用の単量体混合物を挙げることができる。

本発明の重合防止剤は、上記のもの以外にも、共役ジエンを含有する液体混合物に適用することができる。

### 3. 抽出蒸留

15 本発明の重合防止剤は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことにより共役ジエンを分離精製するプロセスにおいて、抽出蒸留工程におけるポップコーンポリマーやゴム状ポリマーなどの生成を抑制するのに特に好適である。そこで、以下、抽出蒸留について詳述する。

20 抽出蒸留を含む蒸留操作としては、単独の抽出蒸留操作または複数の抽出蒸留操作の組み合わせだけでもよいが、多種の炭化水素を含有する炭化水素混合物を出発原料として使用する場合、抽出蒸留操作と沸点差を利用した蒸留操作（分別蒸留操作）とを組み合わせてもよい。

25 抽出蒸留を含む蒸留操作としては、例えば、特開昭47-41323号公報に記載されているC5炭化水素混合物より高純度イソブ

レンを回収する方法を挙げることができる。より詳細に、該公報には、(1) 原料の C 5 炭化水素混合物を重合禁止剤含有の N-アルキル置換低級脂肪酸アミド溶媒の存在下に抽出蒸留して、イソプレンより難溶解性の炭化水素を除去し、(2) 次に、抽出されたイソプレン及びイソプレンより易溶解性の炭化水素を蒸留して、シクロペンタジエンの大部分及びイソプレンより高沸点の炭化水素を除去し、(3) さらに、得られた留分を前記溶媒の存在下に抽出蒸留して、残部のシクロペンタジエン、イソプロペニルアセチレン等の易溶解性炭化水素を除去し、(4) 前記抽出蒸留に循環する前の溶媒を放散温度が 140℃以下となる減圧下で放散処理する高純度イソプレンの回収方法が記載されている。該公報には、その回収方法のフロー図が示されており、本発明の説明上、参考のために援用する。

1, 3-ブタジエンを含有する C 4 炭化水素留分から、抽出蒸留を含む蒸留操作により精製 1, 3-ブタジエンを製造（回収）する方法としては、図 1 に示す方法を例示することができる。ただし、図 1 では、全蒸留工程を簡明に示すために、例えば、再沸器、凝縮器、熱交換器、冷却器、ポンプ、各蒸留塔での循環回路などが省略されている。

図 1 に示すように、ガス化した C 4 炭化水素留分を管 21 から第 1 抽出蒸留塔 A の中段階に供給し、一方、N, N-ジメチルホルムアミドなどの抽出溶媒を管 45 から供給して、第 1 段目の抽出蒸留を行う。この第 1 段目の抽出蒸留では、1, 3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が小さな炭化水素（プロパン、プロピレン、イソブテン、アレン、n-ブタン、イソブテン、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど）からなるラフィネートが、塔頂から管 22 を経て除去される。ラフィネートの主成分は、

ブテン類である。ただし、図示していないが、塔頂からのガスは、凝縮器により凝縮され、一部の液は、還流により塔頂に戻される。第1蒸留塔内の圧力は、通常1～15気圧、塔底温度は、通常100～180℃である。抽出蒸留塔の段数は、適宜設定できるが、C  
5 4炭化水素留分を使用する場合には、通常100～300段、多くの場合200段程度である。

第1蒸留塔Aの塔底からは、1, 3-ブタジエン及び1, 3-ブタジエンよりも抽出溶媒に対する溶解度が大きな炭化水素（メチルアセチレン、1, 2-ブタジエン、ビニルアセチレンなど）を含む  
10 抽出液が取り出され、管23を経てプレ放散塔Bの上部に供給される。プレ放散塔Bでは、炭化水素が部分的に溶媒から放散され、管24を経て、直接、第2蒸留塔Eに送られる。プレ放散塔Bの塔底液は、管25を経て第1放散塔Cの塔頂に供給され、炭化水素が溶媒から放散される。第1放散塔の塔底からの溶媒は、熱交換器で冷  
15 却され、第1抽出蒸留塔Aに循環される。第1放散塔の塔頂からの炭化水素の蒸気は、管26及び27を経て圧縮器Dに導かれ、そこで圧縮されてから、管28を経て第2抽出蒸留塔Eの塔底に供給される。プレ放散塔B及び第1放散塔Cは、塔内圧力が通常1～2気圧で、塔底温度がその圧力における溶媒の沸点の条件で操作するこ  
20 とができる。

第2抽出蒸留塔Eには、主として1, 3-ブタジエン及び1, 3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が大きな炭化水素が供給される。抽出溶媒が管37を経て第2抽出蒸留塔Eの塔頂より数段下の箇所  
25 に供給される。第2抽出蒸留塔の塔頂の蒸気は、微量の不純物を含む1, 3-ブタジエンであり、凝縮器により還流され、残りの部分は、管29を経て第1分別蒸留塔Hに送られる。第2抽出

- 蒸留塔 E の塔底の主として溶媒からなる液は、最初に管 3 3 を経て  
ブタジエン回収塔 F に送られ、次いで、管 3 4 を経て第 2 放散塔 G  
に送られ、そこで残りの炭化水素が溶媒から放散される。第 2 放散  
塔 G の塔底からの溶媒は、熱交換により冷却され、管 3 6 を経て第  
5 1 抽出蒸留塔 A 及び第 2 抽出蒸留塔 E に戻される。第放散塔 G の塔  
頂の蒸気は、凝縮器により還流され、凝縮されないガスは、管 3 5  
から燃料ガス系へと排出される。第 2 抽出蒸留塔及び第 2 放散塔の  
操作条件は、それぞれ第 1 抽出蒸留塔及び第 1 放散塔の操作条件と  
同様である。
- 10 2 段階の抽出蒸留によっても、いまだ少量の不純物が 1, 3 - ブ  
タジエン留分中に存在するので、これらの不純物を分別蒸留により  
除去する。第 1 分別蒸留塔 H では、1, 3 - ブタジエンより低沸点  
の不純物が除去される。第 1 分別蒸留塔 H の塔頂の蒸気は、部分的  
に凝縮されて還流させられ、そして、残部は、燃料ガス系に送られ  
15 る。第 1 分別蒸留塔 H の塔底の流れは、管 3 0 を経て第 2 分別蒸留  
塔 I に送られる。第 2 分別蒸留塔 I の蒸留物は、管 3 1 を経て 1,  
3 - ブタジエン製品として供給される。第 2 分別蒸留塔 I の塔底の  
流れは、廃液とされる。各分別蒸留塔の操作条件は、塔内圧力が 1  
～ 1.5 気圧で、塔内温度がその圧力における沸点で操作することが  
20 できる。蒸留塔の段数は、適宜設定できるが、C 4 炭化水素留分を  
使用する場合、通常 50 ～ 200 段、多くの場合 100 段程度であ  
る。
- 抽出溶媒は、溶媒精製塔 J に送られ、水洗されて精製された溶媒  
は、管 4 4 を経て抽出蒸留塔に還流され、水及び廃液は、管 4 0 を  
25 経て、水は管 4 1 から排出され、廃液は管 4 3 から排出される。
- このように、C 5 炭化水素留分及び C 4 炭化水素留分から共役ジ

エンを分離・回収するには、①難溶解性炭化水素の除去と易溶解性炭化水素の除去を目的とする２段階の抽出蒸留工程、及び②２段階の抽出蒸留工程の間または最終工程として、通常２段階の沸点差を利用した分別蒸留工程とを適宜組み合わせた蒸留工程が採用されて

5 いる。

抽出溶媒としては、共役ジエンを溶解抽出できる溶媒であって、アミド化合物、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N-ホルミルモルホリンなどの共役ジエンの抽出蒸留に関する技術分野で一般に使用されている各種溶媒が使用される。これらの抽出溶媒の中  
10 でも、アミド化合物が好ましい。アミド化合物としては、例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-クロロアセトアミド、N-ブロモアセトアミド、ジアセトアミド、トリ  
15 アセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド、イソブチルアミド、バレルアミド、イソバレルアミド、ヘキサンアミド、ヘプタンアミド、オクタンアミド、デカンアミド、アクリルアミド、クロロ  
アセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、グリコールアミド、ラクトアミド、ピルボアミド、シアノアセトア  
ミド、2-シアノ-2-ニトロアセトアミド、オキサミド、マロン  
20 アミド、スクシンアミド、アジポアミド、マルアミド、d-タルトラミド、N, N-ジメチルアセトン酢酸アミドなどを挙げることができる。これらの中でもN, N-ジメチルホルムアミド（DMF）  
が特に好ましい。

上記以外の抽出溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチル  
25 ケトン、ジオキサン、イソブレンサイクリックサルホン、アセトニトリル、アルコール、グリコール、N-メチロールダミン、N-エ

チルコハク酸イミド、N-メチルピロリドン、ヒドロキシエチルピロリドン、N-メチル-5-メチルピロリドン、2-ヘプテノン、モルホリン、N-ホルミルモルホリン、N-メチルモルホリン-3-オン、スルホラン、メチルカルビトール、テトラヒドロフラン、  
5 アニリン、N-メチルオキサゾリドン、N-メチルイミダゾール、N, N'-ジメチルイミダゾリン-2-オン、メチルシアノアセテート、エチルアセトアセテート、エチルアセテート、マロン酸ジメチルエステル、プロピレンカーボネート、メチルカルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、  
10  $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

抽出溶媒の使用割合は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物 100 重量部に対して、通常、100~1,000 重量部、好ましくは 200~800 重量部である。抽出溶媒は、各抽出蒸留塔（カラム）の炭化水素混合物の供給位置よりも上段の位置から塔内に供給  
15 される。

#### 4. 重合防止剤

本発明では、共役ジエンの重合防止剤として、分子中に NO ラジカルをもつ化合物、及び NO ラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）と、リン含有  
20 化合物（b）との組み合わせからなる重合防止剤を使用する。

##### 化合物（a）

化合物（a）としては、無機化合物及び有機化合物があり、具体的には、以下のような各種化合物を例示することができる。

(1) 式（I）で表される N, N'-ジアルキルヒドロキシルアミン



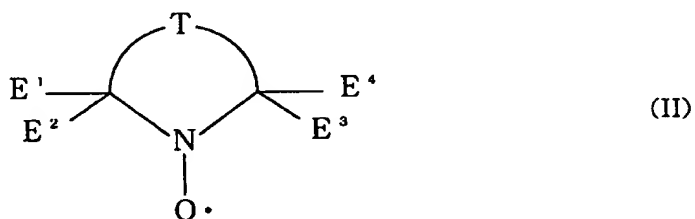


(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

アルキル基の炭素原子数は、好ましくは 1 ～ 6 である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロヘキシル基などが例示される。N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとしては、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA) が好ましい。

(2) 特公昭 60-237065 号公報に開示されているような立体障害性アミンのニトロキシル化合物 (分子中に NO ラジカルをもつ化合物)

このニトロキシル化合物 (N-オキシルまたはニトロキサイドともいう) は、不対電子を有する遊離ラジカルであり、下記式 (II) で表される。



15

(式中、窒素原子は、2 個の 4 置換炭素原子と直接結合し、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  及び  $E_4$  は、各々独立に有機の基を表し、T は、5 若しくは 6 員環を形成するのに必要な有機の基を表す。)

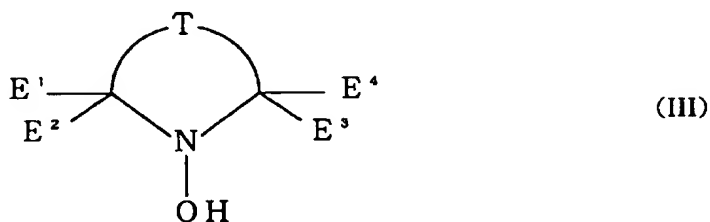
$E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  及び  $E_4$  は、好ましくはメチル基である。ニトロキシル化合物としては、例えば、4-ヒドロキシー-2, 2, 6,

20

6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、3-カルバモイル-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-1-オキシド、N-(1-オキシド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-ε-カプロラクタム、3-オキシド-2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサ-3, 20-ジアザスピロ[5. 1. 11. 2]ヘンエイコサン-21-オン、4-アザ-3, 3-ジメチル-4-オキシド-1-オキサスピロ[4. 5]デカン  
10 または2, 4, 4-トリメチル-2-フェニルオキサゾリジン-3-オキシドなどを挙げるができる。

(3) 特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性アミンのニトロキシド化合物に対応するヒドロキシルアミン化合物

15 該ヒドロキシルアミン化合物は、重合防止剤を添加した系中で、その場でNOラジカル（遊離ラジカル）を形成する前駆体化合物であり、下記式（III）で表される。



（式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、  
20 E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5若しくは6員環を形成するのに必要な有機の基を表す。）

E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、好ましくはメチル基である。ヒド

ロキシルアミン化合物としては、例えば、1, 4-ジヒドロキシー  
2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ  
-1-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ジ  
(1-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4  
5 -イル)セバケートまたはN-(1-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6  
-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ε-カプロラクタムなど  
を挙げることができる。

(4) 特公平4-26639号公報に開示されているような安定な遊  
離ラジカルをもつ窒素酸化物、その場で安定な遊離ラジカルを形成  
10 する前駆体化合物など

安定な遊離ラジカル（通常の分光学的方法による静的な系におい  
て検定され得るだけ永く存在する遊離のラジカル；半減期が通常1  
年以上）をもつ窒素酸化物としては、例えば、ジ-tert-ブチルニト  
ロオキシド、ピペリジニル-1-オキシ化合物、ピロリジン-1-  
15 オキシ化合物、ピロリン-1-オキシ化合物などが挙げられる。前  
記ピペリジニル-1-オキシ化合物としては、例えば、4-ヒドロ  
キシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、4  
-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、  
2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシなどが挙げ  
20 られる。

その場で安定な遊離ラジカルを形成する前駆体化合物としては、  
例えば、ニトロソ、ニトロソ、チオケトン、ベンゾキノ、ヒドロ  
キシルアミンなどが挙げられる。また、ニトロソフェニルヒドロキ  
シルアミン及びそのアンモニウム塩などが挙げられる。

25 (5) 米国特許第3, 371, 124号や特公昭41-17458号  
公報に開示されているN, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミ

### ンと有機酸との反応物

このような反応物としては、例えば、前述のN，N－ジアルキルヒドロキシルアミンのシュウ酸塩〔ビス（ジエチルヒドロキシルアミン）オキサレート〕、特公昭41－17458号公報に記載されているオキシ酸またはポリカルボン酸のN，N－ジ低級アルキルヒドロキシルアミン塩を挙げることができる。

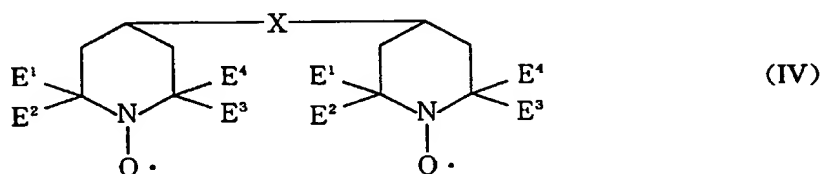
N，N－ジ低級アルキルヒドロキシルアミンの低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。有機酸としては、シュウ酸、  
10 乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

N，N－ジ低級アルキルヒドロキシルアミン塩の具体例としては、ジエチルヒドロキシルアンモニウムクエン酸塩、ビス（ジエチルヒドロキシルアンモニウム）酒石酸塩、ビス（ジエチルヒドロキシルアンモニウム）アジピン酸塩、ビス－ジブチル－ヒドロキシルアミンセバシン酸塩などを挙げることができる。

(6) 特開平4－233905号公報に開示されているN－ヒドロカルビルオキシ置換したヒンダートアミン化合物；特開平4－233  
20 906号公報に開示されているフェノチアジンなどの複素環式化合物、及び第1、第2若しくは第3ヒドロキシルアミン化合物；特開平4－233907号公報に開示されているN－オキシカルバモイル置換したヒンダートアミン化合物；特開平4－288302号公報に開示されているN－（1－ヒドロキシ－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－イル）カプロラクタム、ビス（1－ヒドロキシ－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－イル）セ  
25

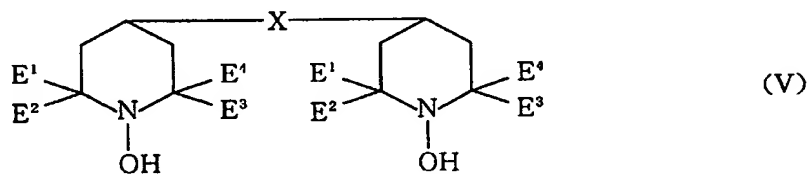
バケート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルベンゾエート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアクリレートなどのN-OH化合物を使用することができる。

- 5 これらの化合物の代表的なものとしては、式 (IV)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

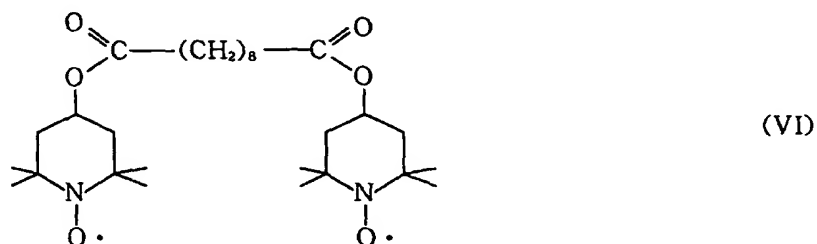
- 10 及び (V)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

- 15 で表される各化合物を挙げるができる。

これらの式において、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、メチル基であることが好ましい。Xとしては、-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COO- (n=1~20)などの2価の有機基が好ましい。このような化合物の好ましいものとしては、下記式 (VI)



で表されるビス（１－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチル  
ピペリジン－４－イル）セバケートを挙げることができる。

#### (7) 亜硝酸塩

- 5     亜硝酸ナトリウム（ $\text{NaNO}_2$ ）などの亜硝酸塩は、重合防止剤  
を添加した系中で、その場でNOラジカルを形成する前駆体の無機  
化合物である。亜硝酸ナトリウムは、後記するリン酸２水素ナトリ  
ウムなどの無機のリ含有化合物や、リン酸エステル系界面活性剤、  
10   トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどと併用すると、特に有  
効である。

なお、上記に示した化合物の内、化合物(1)・(6)は、互いに一部  
重複している場合がある。また、上記化合物の多くは、各種モノマ  
ーの早期重合防止剤などとして公知のものである。しかしながら、  
本発明者らの検討結果によれば、これらの化合物は、共役ジエンな  
15   どの各種単量体の重合防止剤としては、充分ではないことが判明し  
ている。本発明では、前記の如き化合物（a）と、リン含有化合物  
（b）と併用する点に特徴を有する。

#### リン含有化合物（b）

- リン含有化合物（b）としては、特に限定されないが、例えば、  
20   ①リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスホン酸、次リン酸、  
ニリン酸、トリポリリン酸、及びメタリン酸からなる群より選ばれ  
るリン酸化合物、②リン酸化合物のエステル化物、③リン酸化合物

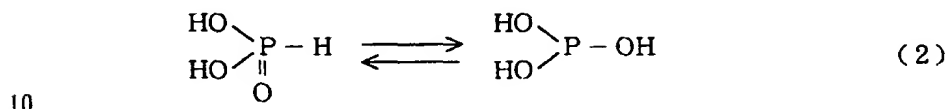
のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、④リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、⑤ホスフィン化合物、及び⑥ヘキサアルキルホスホストリアミドなどが挙げられる。より具体的に、リン含有化合物として、以下のような化合物を例示することができる。

<リン酸化合物>

(1) リン酸

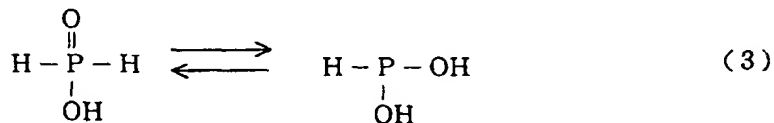


(2) ホスホン酸（亜リン酸）



ホスホン酸は、P-H結合を有する酸化数が3のリンの二塩基酸（左式）である。互換異性体（右式）の存在も考えられている。

(3) ホスフィン酸（次亜リン酸）



ホスフィン酸は、酸化数1のリンの一塩基酸である（左式）。互換異性体（右式）の存在も考えられている。

(4) ジホスホン酸（二亜リン酸）



## (5) 次リン酸



## (6) ピロリン酸 (ニリン酸)



## 5 (7) トリポリリン酸 (三リン酸)



## (8) メタリン酸



## &lt;リン酸化合物のエステル化物&gt;

## 10 (1) リン酸二水素アルキルエステル



Rとしては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基などの炭化水素基のみならず、例えば、アルキルフェニル基、ポリエチレンオキシド基、アルキルフェニルポリエチレンオキシド基などの疎水性基も含まれる。この点は、以下の化合物においても同様である。

## (2) リン酸水素ジアルキルエステル



## (3) リン酸トリアルキルエステル



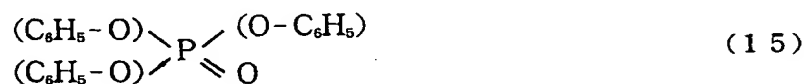


上記以外に、例えば、ホスホン酸ジメチル、ホスホン酸ジエチル、  
 ホスホン酸トリエチル、ホスホン酸トリイソプロピル、ホスホン酸  
 トリフェニルなどのホスホン酸エステル；メタリン酸エステルなど  
 5 の各種リン酸化合物のエステルがある。

ホスホン酸エステルは、下記式（12）～（14）で表されるリン含有化合物である。



リン酸化合物のエステル化物の具体例としては、例えば、  
 式（15）



で表されるトリフェニルホスフェート、

15 式（16）

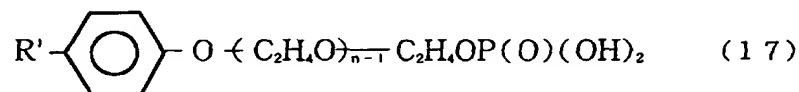


で表されるトリス（ノニルフェニル）ホスファイトが挙げられる。

疎水基をもつリン酸化合物のエステル化物としては、各種リン酸  
 エステル系界面活性剤を挙げることができ、それらの中でも、一般  
 20 に防錆剤として用いられているリン酸エステル系界面活性剤が、ポ

ップコーンポリマーやゴム状ポリマーの抑制効果と防錆効果とを合わせもつため、特に好ましい。このようなリン酸エステル系界面活性剤の具体例としては、

式 (17)

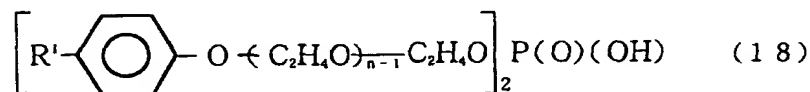


5

〔式中、 $R'$  は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、 $n$  は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～8 である。〕

で表されるリン酸二水素アルキルエステル、

10 式 (18)



〔式中、 $R'$  は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、 $n$  は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～8 である。〕

15 で表されるリン酸水素ジアルキルエステル、

式 (19)



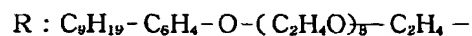
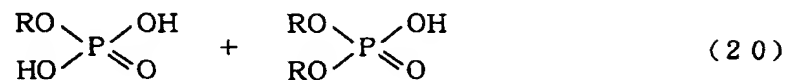
〔式中、 $R'$  は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、 $n$  は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～6 である。 $m$  は、1～3 の整数である。〕

20

で表されるリン酸エステルなどが挙げられる。より具体的に、リン

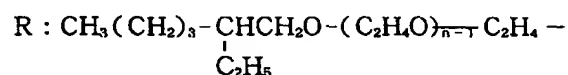
酸エステル系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノ  
ニルフェニルエーテルホスフェートのごとき、

式(20)



- 5 で表されるリン酸エステル混合物（例えば、花王製、ラテムル P-  
909）、

式(21)

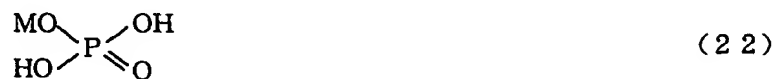


〔式中、n は、2～6 である。〕

- 10 で表されるリン酸トリアルキルエステル（例えば、花王製、ペレッ  
クス RP）などが挙げられる。

＜リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩＞

(1) リン酸第一塩



- 15 式中、M は、Na、K などのアルカリ金属、またはアンモニウム  
基である。以下の式でも同様である。

(2) リン酸第二塩



(3) リン酸第三塩



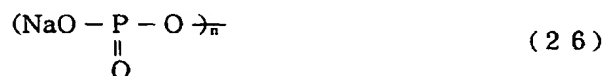
リン酸第二塩の具体例としては、例えば、式(25)で表されるリン酸二水素ナトリウム(リン酸2水素Na)が挙げられる。



- 5    上記以外の各種リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩も使用することができる。また、同一のリン酸化合物に、アルカリ金属とアンモニウム基が結合した混合塩も使用することができる。

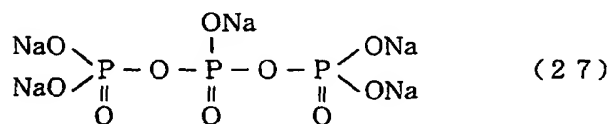
その他のリン酸化合物のアルカリ金属塩の具体例としては、例え  
10    ば、

式(26)



(式中、nは、通常3~16であり、n=6の場合、ヘキサメタリン酸ナトリウムである。)

- 15    で表されるメタリン酸ナトリウム、  
式(27)



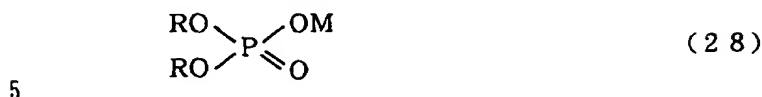
で表されるトリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

- また、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とし  
20    ては、リン酸カリウム、リン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、トリポリ

リン酸ナトリウムなどが挙げられる。

＜リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物＞

(1) ジアルキルリン酸塩



5

式中、Rとしては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、前述の如き疎水基などがあり、Mとしては、アルカリ金属、アンモニウム基がある。以下の式でも同様である。

(2) モノアルキルリン酸二塩



10

これらの化合物の具体例としては、例えば、

式 (30)



で表されるモノアルキルリン酸二カリウム塩、

15 式 (31)



で表されるジアルキルリン酸カリウムなどが挙げられる。

この化合物の具体例としては、ピロリン酸カリウム 2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム 2-エチルヘキシルエステル

20

＜ホスフィン化合物＞

ホスフィン化合物としては、例えば、式 (32)

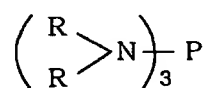


(32)

で表されるトリフェニルホスフィン  $[(C_6H_5)_3P]$  やトリエチルホスフィン  $[(C_2H_5)_3P]$  などが挙げられる。

<ヘキサアルキルホスホラストリアミド>

5 リン含有化合物として、式(33)



(33)

で表されるヘキサアルキルホスホラストリアミドを使用することができる。式中Rがメチル基の場合には、ヘキサメチルホスホラストリアミドである。

10 本発明で使用するリン含有化合物としては、リン酸化合物、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ヘキサメチルホスホラストリアミドが好ましく、特にリン酸化合物、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が好ましい。

15 本発明で重合防止剤として組み合わせて使用する化合物(a)及びリン含有化合物(b)は、いずれも安定で、炭化水素混合物や抽出溶媒に対する溶解性に優れ、多くの場合、液体であるため、取扱性が良好である。また、本発明の重合防止剤は、多くの場合、耐蝕性に優れており、装置の腐食し難いことに加えて、鉄錆によるポッ  
20 プコーンポリマーの生成をも抑制することができる。

化合物(a)とリン含有化合物(b)との重量比は、1:10~100:1、好ましくは1:1~80:1、より好ましくは1:2~70:1である。化合物(a)とリン含有化合物(b)との使用

割合が、上記範囲外であると、両者の相乗効果を得ることが難しくなる。

本発明の重合防止剤を使用する方法としては、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から共役ジエンを分離精製するプロセスで使用する場合には、例えば、①抽出蒸留に供給する共役ジエンを含有する炭化水素混合物に添加する方法、②抽出溶媒に添加する方法、③抽出蒸留塔内で炭化水素混合物と抽出溶媒との混合物に添加する方法などがある。重合防止剤は、抽出蒸留塔（第1抽出蒸留塔）の抽出溶媒供給段よりも上段の抽出蒸留塔の側部、抽出蒸留塔塔頂部の凝縮器の入口または出口から、連続的に供給することが好ましい。また、重合防止剤は、必要に応じて、第2抽出蒸留塔、その他の分別蒸留塔にも供給することができる。供給法としては、重合防止剤を炭化水素混合物や抽出溶媒に所定量を溶解した溶液をスプレーしたり、滴下するなどの方法がある。本発明の重合防止剤は、単量体、単量体混合物、単量体を含有する炭化水素混合物などに添加して使用することができる。また、本発明の重合防止剤は、化合物（a）と化合物（b）を混合してから添加してもよいし、化合物（a）と化合物（b）とを別々に添加してもよい。

本発明の重合防止剤は、早期重合を防止するに足る量で使用する。例えば、重合防止剤を共役ジエンの抽出蒸留による精製工程で使用する場合には、共役ジエンを含有する炭化水素混合物と抽出溶媒の合計重量に対して、通常0.1～2,000ppm、好ましくは50～1,000ppmである。抽出蒸留に際し、系中に酸素が多量に存在すると、凝縮器などに重合体が生成して付着し、装置を汚す。酸素の混入は避け難いので、例えば、抽出蒸留塔塔頂から出てくる気相中の酸素濃度が、通常1～300ppm、好ましくは5～20

0 ppm、より好ましくは5～100 ppm程度となるように、酸素捕捉剤を抽出溶媒に添加するなどして調整することが好ましい。

本発明の重合防止剤は、ガス及び液体分解操作の後、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物などのオレフィン系炭化水素化合物を回収するプロセスにおいても、好適に使用することができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物から選ばれるオレフィン系化合物と、その他の不飽和オレフィン系炭化水素化合物とを含有する有機供給流れを、前記オレフィン系化合物の塔頂流れとその他の不飽和オレフィン系炭化水素化合物を含有する塔底流れとに分離させるプロセスにおいて、本発明の重合防止剤を有機供給流れの中に添加して使用する。本発明の重合防止剤の使用割合は、有機供給流れの重量を基準として、通常0.1～2,000 ppmの範囲から選ばれる。

また、本発明の重合防止剤は、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、 $\alpha$ -オレフィンなどの単量体や単量体混合物に添加して使用することができる。この場合も、重合防止剤の使用割合は、単量体または単量体混合物の重量を基準として、通常0.1～2,000 ppmの範囲から選ばれる。

本発明の重合防止剤を使用するに当たり、本発明の目的を損なわない範囲内において、その他の重合禁止剤、連鎖移動剤、酸素捕捉剤などを使用することができる。本発明の重合防止剤は、両者を混合して使用することができるが、別々に前記の如き各種系中に添加することもできる。



### 実施例

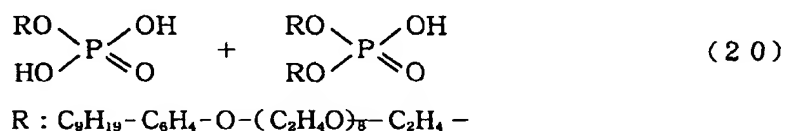
以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明について、より具体的に説明する。

#### 〔実施例 1〕

- 5 C 5 炭化水素留分を第 1 抽出蒸留塔で DMF を用いて抽出蒸留して得られた塔底からの流れ、すなわち、イソブレン及びイソブレンより溶媒に対する溶解度の高い物質（易溶解性炭化水素）を含む抽出液 (More Soluble Extract) を「共役ジエンを含有する炭化水素混合物」として用いて、以下の実験を行った。この抽出液中のイソブレン濃度は、約 15 重量%である。

100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に、抽出液 20 g、酸素を合計 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、鉄片（腐食性の評価のために使用）、及び重合禁止剤を仕込み、密閉した後、125℃で24時間反応させた。

- 15 重合禁止剤中の化合物 (a) としては、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA) を用いた。リン含有化合物 (b) としては、リン酸エステル系界面活性剤（防錆剤）である下記式 (20)



- 20 で表されるエステル混合物（花王製、ラテムル P-909）を用いた。重合禁止剤の各成分は、それぞれ 480 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加した。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものを「ポリマー」とし、濾液を乾燥して残ったものを「ハイボイル」とした。ともにイソブレンが重合した重合体であり、「ハイボ

イル」は、比較的重合度が低く、溶媒可溶性であるため、ゴム状ポリマーに相当する。ポリマー及びハイボイルの量を測定し、イソブレン量に対する重量割合（重量％）を算出した。また、鉄片の変化を観察し、腐食の程度を評価した。単位は、 $\text{mg} / \text{dm}^2 \cdot \text{day}$   
5 （ $100 \text{ cm}^2$  当たり1日の腐食減量 $\text{mg}$ ）である。結果を表1に示す。

〔比較例1～4〕

重合禁止剤を表1に示す種類と添加量に変えたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。ただし、比較例2では、最初に2.  
10 5％のフルフラールを添加した。比較例3～4では、各成分を8時間ごとに480 ppmを3回添加した。結果を表1に示す。

表1

	重合禁止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)	腐食 (mg/dm <sup>2</sup> ・day)
実施例1	DEHA/リン含有化合物 (各480ppm/回)	0.07	0.25	0.32	0.0
比較例1	なし	1.00	0.08	1.08	1.5
比較例2	フルフラール (2.5%/系)	0.32	0.16	0.48	3.0
比較例3	DEHA (480ppm/回)	0.70	0.11	0.81	0.0
比較例4	DEHA/シュウ酸(1:2mol) (480ppm/回)	0.06	0.27	0.33	25.5

(脚注)

(1) 粗イソブレンDMF溶液(More Soluble Extract)を用いた。

(2) 酸素 = 60 p p m

(3) 反応条件 = 125℃ × 24時間

(4) DEHA : N, N-ジエチルヒドロキシルアミン

表1の結果から明らかなように、本発明の重合禁止剤を用いると  
5 (実施例1)、イソプレンの重合反応が抑制され、しかも腐食を起  
こすことがない。これに対して、重合禁止剤を添加しない場合(比  
較例1)には、重合体の生成が激しい。従来技術で提案されている  
フルフラールを用いた場合(比較例2)には、重合反応の抑制効果  
が小さいが、腐食性がごく僅かであるが認められた。DEHAを単  
10 独で用いた場合(比較例3)には、重合反応の抑制効果が不十分で  
ある。DEHAとシュウ酸を併用した場合(比較例4)には、重合  
反応の抑制効果は良好であるものの、腐食性があり、したがって、  
長期間にわたる抽出蒸留操作を行うと、鉄錆に起因するポップコー  
ンポリマーの生成が予測される。

15 [実施例2～5、及び比較例5～20]

実施例1において、①粗イソプレンのDMF溶液に代えて、精製  
したイソプレンのDMF溶液(イソペン濃度=15重量%)を使用し、  
②鉄片を加えることなく、③重合禁止剤を表2に示す種類と  
量比に変え、④酸素濃度を60 p p mから180 p p mに変え、さ  
20 らに、⑤反応条件を125℃ × 24時間から100℃ × 3日間に変  
えたこと以外は、実施例1と同様にして実験を行った。ただし、各  
成分は、表2に示す量を最初に系に添加した。なお、比較例5は、  
酸素も重合禁止剤も添加しなかった。それ以外の実施例及び比較例  
では、酸素を180 p p m添加した。結果を表2に示す。

表2

	重合禁止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
実施例 2	DEHA (180ppm)/リン酸(180ppm)	0.04	0.06	0.10
実施例 3	DEHA (360ppm)/リン酸(180ppm)	0.01	0.08	0.09
実施例 4	DEHA (180ppm)/リン酸 2 水素Na(180ppm)	0.01	0.06	0.07
実施例 5	DEHA (360ppm)/リン酸 2 水素Na(180ppm)	0.01	0.06	0.07
比較例 5	なし (酸素もなし)	0.06	0.12	0.18
比較例 6	酸素(180ppm)のみ	0.54	0.08	0.62
比較例 7	フルフラール(2.5%)	0.26	0.12	0.38
比較例 8	DEHA (180ppm)	0.19	0.09	0.28
比較例 9	リン酸(180ppm)	0.41	0.07	0.48
比較例 10	リン酸(360ppm)	0.26	0.08	0.34
比較例 11	リン酸 2 水素Na(180ppm)	0.09	0.32	0.41
比較例 12	リン酸 2 水素Na(360ppm)	0.13	0.28	0.41
比較例 13	ハイドロキノン(180ppm)	0.41	0.48	0.89
比較例 14	TBC(180ppm)	0.04	0.31	0.35
比較例 15	BHT(180ppm)	0.61	0.10	0.71
比較例 16	モノエタノールアミン(180ppm)	0.38	0.40	0.78
比較例 17	ハイドロキノン(180ppm)/リン酸(180ppm)	0.34	0.11	0.45
比較例 18	TBC(180ppm)/リン酸(180ppm)	0.18	0.06	0.24
比較例 19	BHT(180ppm)/リン酸(180ppm)	0.35	0.07	0.42
比較例 20	モノエタノールアミン(180ppm) /リン酸(180ppm)	0.38	0.10	0.48

(脚注)

(1) 精製イソブレンのDMF溶液を使用した。

(2) 酸素 = 180ppm

5 (3) 反応条件 = 100℃ × 3日間

(4) DEHA : N, N-ジエチルヒドロキシルアミン

(5) TBC : 4-tert-ブチルカテコール

(6) BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

表2の結果から明らかなように、本発明の重合禁止剤を用いた場合（実施例2～5）には、重合反応が顕著に抑制されることがわかる。これに対して、重合禁止剤を用いない場合（比較例5～6）、従来の重合禁止剤や本発明の範囲外の組成の重合禁止剤を用いた場合（比較例7～20）には、十分な重合反応の抑制効果を得ることができない。したがって、本発明の方法を実際の抽出蒸留を含む蒸留操作に付した場合、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの抑制効果に優れることが理解できる。

〔実施例6〕

精製したイソブレン（純度99.3%）のジメチルホルムアミド（DMF）溶液（イソブレン濃度＝15重量%）20gを、100ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で180ppm（60ppmを8時間ごとに3回添加）、亜硝酸ナトリウムを90ppm、及びリン酸2水素ナトリウム90ppmを仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。酸素は、反応を加速させるために入れている。反応後、ポリマー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表3に示す。

〔実施例7、及び比較例21～24〕

重合防止剤の種類と添加量を表3に示すように変更したこと以外は、実施例6と同様に操作した。ただし、比較例21では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例22～24及び実施例7においても、実施例6と同様に、180ppmの酸素を添加した。結果を表3に示す。

表 3

	重合防止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
比較例 21	酸素 (180ppm)	0.46	0.21	0.67
比較例 22	リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.03	0.27	0.30
比較例 23	亜硝酸 Na (90ppm)	0.02	0.14	0.16
比較例 24	亜硝酸 Na (180ppm)	0.02	0.12	0.14
実施例 6	亜硝酸 Na (90ppm) / リン酸 2 水素 Na (90ppm)	0.01	0.06	0.07
実施例 7	亜硝酸 Na (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.01	0.06	0.07

表 3 の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 6 ~ 7)、比較例 21 ~ 24 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

#### [実施例 8]

精製したブタジエン (純度 99.2%) の DMF 溶液 (ブタジエン濃度 = 15 重量%) 20 g を 100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、亜硝酸ナトリウムを 120 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 120 ppm を仕込み、密閉した後、100℃で 3 日間反応させた。反応後、実施例 1 と同様にポリマー及びハイボイルの量を測定し、ブタジエン量に対する割合 (重量%) を算出した。結果を表 4 に示す。

#### 15 [比較例 25 ~ 26]

重合防止剤の種類と添加量を表 4 に示すように変更したこと以外は、実施例 8 と同様に操作した。ただし、比較例 25 では、重合防

止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例 26 においても、実施例 8 と同様に、180 ppm の酸素を添加した。結果を表 4 に示す。

表 4

	重合防止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
比較例 25	酸素 (180ppm)	0.29	0.08	0.37
比較例 26	亜硝酸 Na (120ppm)	0.05	0.12	0.17
実施例 8	亜硝酸 Na (120ppm) / リン酸 2 水素 Na (120ppm)	0.01	0.08	0.09

- 5 表 4 の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 8)、比較例 25 ~ 26 の結果と比較して、ブタジエンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

[実施例 9]

- 10 精製したブタジエン (純度 99.2%) の DMF 溶液 (ブタジエン濃度 = 15 重量%) 20 g を 100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、亜硝酸ナトリウムを 90 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 90 ppm を仕込み、密閉した後、100℃で 3 日間反応  
15 させた。反応後、ポリマー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表 5 に示す。

[比較例 27 ~ 28]

- 重合防止剤の種類と添加量を表 5 に示すように変更したこと以外は、実施例 9 と同様に操作した。ただし、比較例 27 では、重合防  
20 止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例 28 において



も、実施例 9 と同様に、180 ppm の酸素を添加した。結果を表 5 に示す。

表 5

	重合防止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
比較例 27	酸素 (180ppm)	0.29	0.06	0.35
比較例 28	亜硝酸 Na (90ppm)	0.04	0.09	0.13
実施例 9	亜硝酸 Na (90ppm) / リン酸 2 水素 Na (90ppm)	0.01	0.05	0.06

表 5 の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 9)、これらの化合物の添加量が少ない場合であっても、比較例 27～28 の結果と比較して、ブタジエンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

#### [実施例 10]

10 精製したイソプレンの DMF 溶液 (イソブレン濃度 = 15 重量%) 20 g を、100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを 180 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 180 ppm を  
15 仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。反応後、ポリマー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表 6 に示す。

#### [実施例 11、及び比較例 29～32]

重合防止剤の種類と添加量を表 6 に示すように変更したこと以外は、実施例 10 と同様に操作した。ただし、比較例 29 では、重合  
20 防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例 30～32

及び実施例 11 においても、実施例 10 と同様、180 ppm の酸素を添加した。結果を表 6 に示す。

表 6

	重合防止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
比較例 29	酸素 (180ppm)	0.39	0.19	0.58
比較例 30	リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.02	0.29	0.31
比較例 31	4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1-オキシル (180ppm)	0.37	0.06	0.43
比較例 32	4-ヒドロキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1-オキシル (180ppm)	0.22	0.06	0.28
実施例 10	4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1-オキシル (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.02	0.06	0.08
実施例 11	4-ヒドロキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1-オキシル (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.01	0.05	0.06

表 6 の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 10 ~ 11)、比較例 29 ~ 32 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

#### [実施例 12]

精製したイソプレンの DMF 溶液 (イソブレン濃度 = 15 重量%) 20 g を、100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を 180 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 180 ppm を仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。反応後、実施例 1 と同様にポリ

マー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表 7 に示す。

[比較例 33 ～ 35]

重合防止剤の種類と添加量を表 7 に示すように変更したこと以外は、実施例 12 と同様に操作した。ただし、比較例 33 では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例 34 ～ 35 においても、実施例 12 と同様、180 ppm の酸素を添加した。結果を表 7 に示す。

表 7

	重合防止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
比較例 33	酸素 (180ppm)	0.22	0.06	0.28
比較例 34	リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.13	0.24	0.37
比較例 35	ニトロフェニルヒドロキシアミノモニウム塩 (180ppm)	0.26	0.07	0.33
実施例 12	ニトロフェニルヒドロキシアミノモニウム塩 (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.09	0.05	0.14

表 7 の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 12)、比較例 33 ～ 35 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

[実施例 13]

精製したイソプレンの DMF 溶液 (イソブレン濃度 = 15 重量%) 20 g を、100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、亜硝酸ナトリウム 180 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 180 ppm を仕込み、密閉した後、100℃で 3 日間反応させた。

反応後、実施例 1 と同様にしてポリマー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表 8 に示す。

〔実施例 1 4〕

リン酸 2 水素ナトリウムに代えて、花王社製ペレックス R P（セ  
5 スキポリオキシエチレンー 2 - エチルヘキシルホスフェート）を用  
いたこと以外は、実施例 1 3 と同様に実施した。結果を表 8 に示す。

〔実施例 1 5〕

リン酸 2 水素ナトリウムに代えて、トリス（ノニルフェニル）ホ  
スファイトを用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様に実施した。結  
10 果を表 8 に示す。

〔比較例 3 6〕

重合防止剤を使用せずに、酸素のみを添加したこと以外は、実施  
例 1 3 と同様に実施した。結果を表 8 に示す。

〔比較例 3 7〕

15 重合防止剤として亜硝酸ナトリウム 1 8 0 p p m を添加したこと  
以外は、実施例 1 3 と同様に実施した。結果を表 8 に示す。

表 8

	重合防止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
比較例 36	酸素 (180ppm)	0.41	0.08	0.49
比較例 37	亜硝酸 Na (180ppm)	0.03	0.13	0.16
実施例 13	亜硝酸 Na (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.01	0.05	0.06
実施例 14	亜硝酸 Na (180ppm) / ペレックス RP (180ppm)	0	0.06	0.06
実施例 15	亜硝酸 Na (180ppm) / トリス(ノニルフェニル)ホスファイト (180ppm)	0.01	0.07	0.08

表 8 の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 13 ~ 15)、比較例 36 ~ 37 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

5    [実施例 16]

精製したイソプレンの DMF 溶液 (イソペン濃度 = 15 重量%) 20 g を、100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、  
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA) 180 ppm、  
10    リン酸 2 水素ナトリウム 3.6 ppm、及び鉄片を仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。反応後、実施例 1 と同様にポリマー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表 9 に示す。

[実施例 17 ~ 21、及び比較例 38 ~ 46]

重合禁止剤を表 9 に示す種類と添加量に変えたこと以外は、実施  
15    例 16 と同様にして反応を行った。結果を表 9 に示す。

表9

	酵素 (ppm)	DEHA (ppm)	リン含有化合物		ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
			種 類	(ppm)			
比較例 38	-	-	なし	-	0.09	0.08	0.17
比較例 39	180	-	なし	-	0.58	0.08	0.66
比較例 40	180	180	なし	-	0.27	0.06	0.33
比較例 41	180	-	リン酸2水素Na	180	0.05	0.23	0.28
比較例 42	180	-	ヘキサチルホスファトリリミド	180	0.12	0.07	0.19
比較例 43	180	-	トリフェニルホスフィン	180	0.20	0.36	0.56
比較例 44	180	-	ホスホノ酸トリメチル	180	0.08	0.28	0.36
比較例 45	180	-	ホスホノ酸トリフェニル	180	0.48	0.09	0.57
比較例 46	180	-	トリエチルホスフィン	180	0.27	0.25	0.52
実施例 16	180	180	リン酸2水素Na	3.6	0.02	0.06	0.08
実施例 17	180	180	ヘキサチルホスファトリリミド	18	0.04	0.04	0.08
実施例 18	180	180	トリフェニルホスフィン	18	0.02	0.07	0.09
実施例 19	180	180	ホスホノ酸トリメチル	18	0.06	0.04	0.10
実施例 20	180	180	ホスホノ酸トリフェニル	18	0.05	0.09	0.14
実施例 21	180	180	トリエチルホスフィン	18	0.05	0.10	0.15

(脚注)

(1) DEHA : N, N-ジエチルヒドロキシルアミン

表9の結果から明らかなように、重合防止剤として化合物(a)

とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 16 ~ 21)、比較例 38 ~ 46 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。また、各実施例では、鉄片の腐食が認められなかった。

5    [実施例 22]

精製したイソプレンの DMF 溶液 (イソブレン濃度 = 15 重量%) 20 g を、100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計で 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、  
4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-  
10    オキシル (HTPO) 180 ppm、ヘキサメチルホスホラストリアミド 180 ppm、及び鉄片を仕込み、密閉した後、100℃で 3 日間反応させた。反応後、実施例 1 と同様にしてポリマー及びハイボイルの割合を算出した。結果を表 10 に示す。

[実施例 23 ~ 25、及び比較例 47 ~ 49]

15    重合禁止剤を表 10 に示す種類と添加量に変えたこと以外は、実施例 22 と同様にして反応を行った。結果を表 10 に示す。

表 10

	酵素 (ppm)	HTPO (ppm)	リン含有化合物		ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
			種 類	(ppm)			
比較例 47	-	-	なし	-	0.09	0.08	0.17
比較例 48	180	-	なし	-	0.57	0.08	0.65
比較例 49	180	180	なし	-	0.14	0.07	0.21
実施例 22	180	180	ヘキサフルオロスチリマド	180	0.00	0.02	0.02
実施例 23	180	180	トリエチルスライソ	180	0.01	0.04	0.05
実施例 24	180	180	トリフェニルスライソ	180	0.06	0.05	0.11
実施例 25	180	180	ホスホン酸トリメチル	180	0.06	0.06	0.12

(脚注)

(1) HTPO: 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ  
ペリジン-1-オキシル



表 10 の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 22 ~ 25)、比較例 47 ~ 49 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。また、各実施例では、鉄片の腐食が認められなかった。

[実施例 26]

スチレン 500 ml を 1 N 苛性ソーダ 200 ml で 2 回洗浄し、次いで、200 ml の水で 2 回洗浄した後、ゼオライト (東ソー㈱性、ゼオライト A-3) を投入して乾燥させた。ここで、洗浄及び乾燥は、それぞれスチレン等を含有する混合物をボトル中で 2 ~ 3 分間振ることにより行った。

上記で精製したスチレンを取り出してアンプルにチャージした。この際、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA) 50 ppm とリン酸 2 水素 Na 50 ppm を添加した。雰囲気は、空気雰囲気とした。120℃で1時間反応させた後、乾燥して、ハイボイルの量を測定した。結果を表 11 に示す。

[実施例 27 ~ 28、及び比較例 50 ~ 53]

重合禁止剤を表 11 に示す種類と添加量に変えたこと以外は、実施例 26 と同様にして反応を行った。結果を表 11 に示す。

表 11

	NO ラジカル化合物または前駆体		リン酸2 水素Na (ppm)	ハイボイル (%)
	種 類	(ppm)		
比較例 50	無し	—	0	10.40
比較例 51	DEHA	50	0	5.71
実施例 26	DEHA	50	50	1.79
比較例 52	HTPO	50	0	0.44
実施例 27	HTPO	50	50	0.17
比較例 53	BOTS	50	0	3.34
実施例 28	BOTS	50	50	2.33

(脚注)

(1) DEHA : N, N-ジエチルヒドロキシルアミン

(2) HTPO : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ  
5 ペリジーン-1-オキシル (伯東製、PS7300P)

(3) BOTS : ビス (1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル  
10 ピペリジーン-4-イル) セバケート (シバガイギー製、C i B A  
5 4 1 5)

表 1 1 の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物  
10 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 2 6  
~ 2 8)、比較例 5 0 ~ 5 3 の結果と比較して、スチレンの重合が  
顕著に抑制されたことが分かる。

[実施例 2 9 ~ 3 0、及び比較例 5 4 ~ 5 5]

化合物 (a) 及びリン酸 2 水素 Na の使用割合を表 1 2 に示すよ  
15 うに変え、かつ、1 2 0 °C で 3 時間反応させたこと以外は、実施例  
2 6 と同様に行った。結果を表 1 2 に示す。

表 12

	NO ラジカル化合物または前駆体		リン酸 2 水素 Na (ppm)	ハイボイル (%)
	種 類	(ppm)		
比較例 54	HTPO	500	0	1.63
実施例 29	HTPO	500	500	0.31
比較例 55	BOTS	500	0	2.54
実施例 30	BOTS	500	500	0.40

(脚注)

(1) HTPO : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (伯東製、PS7300P)

- 5 (2) BOTS : ビス (1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバケート (シバガイギー製、CiBA 5415)

表 12 の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 29  
10 ~ 30)、比較例 54 ~ 55 の結果と比較して、スチレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和  
15 ニトリル、 $\alpha$ -オレフィンなどの単量体や単量体混合物、該単量体を含有する炭化水素混合物などの製造、精製、貯蔵、輸送、調合、使用などの様々な作業段階において、好ましくない早期重合の発生を防ぐための重合防止剤、重合防止方法、並びに、単量体と重合防止剤を含有する重合防止性組成物が提供される。

本発明の重合防止剤は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を抑制するのに特に効果的である。

5

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. 分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(a)、リン含有化合物(b)、並びに、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及び $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体(c)を含有し、該化合物(a)とリン含有化合物(b)との重量比が1:10~100:1である重合防止性組成物。

10

2. 化合物(a)が、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン、立体障害性ニトロキシル化合物、及び立体障害性ヒドロキシルアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1記載の重合防止性組成物。

15

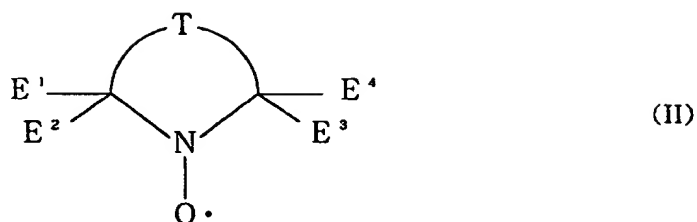
3. N,N-ジアルキルヒドロキシルアミンが、式(I)



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数1~10の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

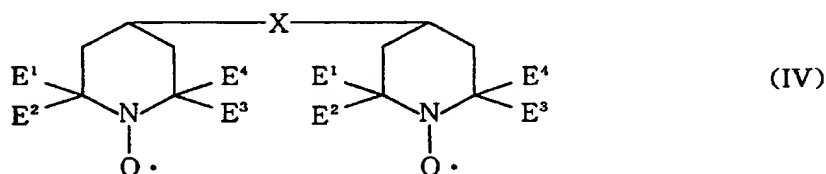
20 で表される化合物である請求項2記載の重合防止性組成物。

4. 立体障害性ニトロキシル化合物が、式(II)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5若しくは6員環を形成するのに必要な有機の基を表す。)

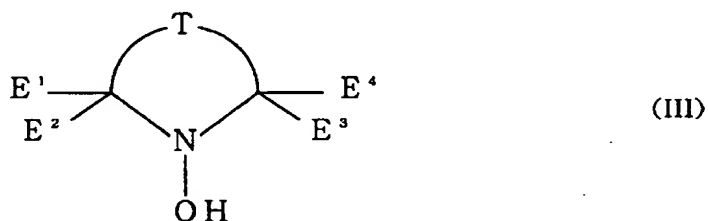
5 で表される化合物、または式(IV)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

10 で表される化合物である請求項2記載の重合防止性組成物。

5. 立体障害性ヒドロキシルアミン化合物が、式(III)

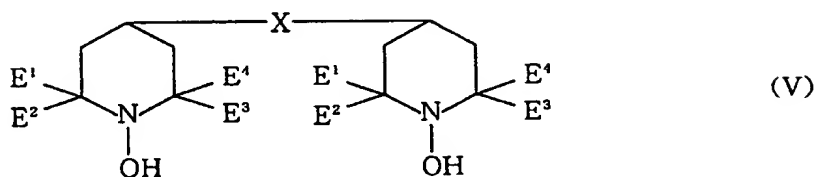


(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5若し

15

くは6員環を形成するのに必要な有機の基を表す。)

で表される化合物、または式(V)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、  
 5 E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の  
 連結基を表す。)

で表される化合物である請求項2記載の重合防止性組成物。

6. リン含有化合物(b)が、リン酸化合物、リン酸化合物の  
 10 エステル化物、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム  
 塩、リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはア  
 ンモニウム塩結合を導入した化合物、ホスフィン化合物、及びヘキ  
 サアルキルホスホラストリアミドからなる群より選ばれる少なくと  
 も一種である請求項1記載の重合防止性組成物。

15

7. 単量体(c)が、共役ジエンである請求項1記載の重合防  
 止性組成物。

8. 分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを  
 20 形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の  
 化合物(a)と、リン含有化合物(b)とを含有し、該化合物  
 (a)とリン含有化合物(b)との重量比が1:10~100:1  
 である、共役ジエン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、

及び $\alpha$ -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体(c)の重合防止剤。

9. 化合物(a)が、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン、  
5 立体障害性ニトロキシル化合物、及び立体障害性ヒドロキシルアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項8記載の重合防止剤。

10. N,N-ジアルキルヒドロキシルアミンが、式(I)

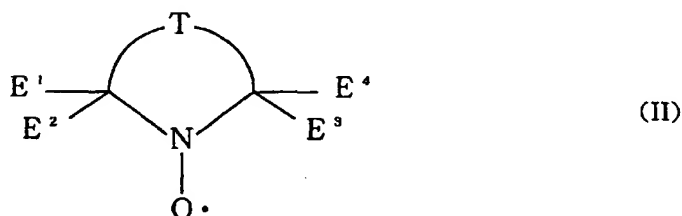


10

(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数1~10の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

で表される化合物である請求項9記載の重合防止剤。

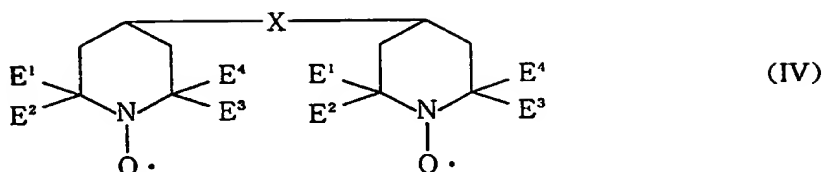
15 11. 立体障害性ニトロキシル化合物が、式(II)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  及び  $E_4$  は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5若しくは6員環を形成するのに必要な有機の基を表す。)

20 で表される化合物、または式(IV)

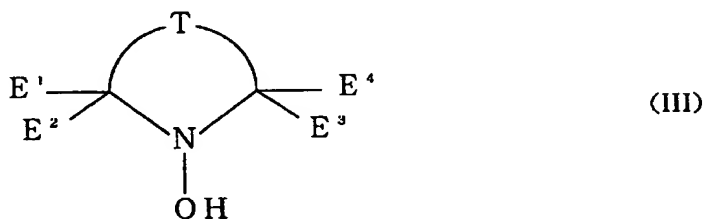




(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

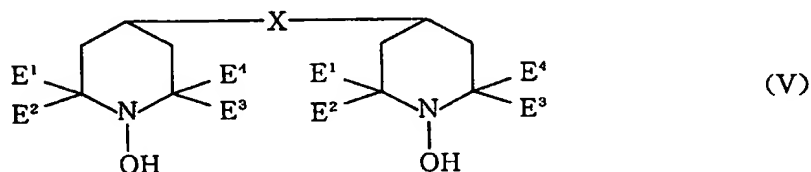
5 で表される化合物である請求項9記載の重合防止剤。

1 2. 立体障害性ヒドロキシルアミン化合物が、式(III)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5若しくは6員環を形成するのに必要な有機の基を表す。)

で表される化合物、または式(V)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の連結基を表す。)

で表される化合物である請求項 9 記載の重合防止剤。

1 3. リン含有化合物 (b) が、リン酸化合物、リン酸化合物  
のエステル化物、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウ  
ム塩、リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合または  
5 アンモニウム塩結合を導入した化合物、ホスフィン化合物、及びヘ  
キサアルキルホスホラストリアミドからなる群より選ばれる少なく  
とも一種である請求項 8 記載の重合防止剤。

10 1 4. 単量体 (c) が、共役ジエンである請求項 8 記載の重合  
防止剤。

1 5. 分子中に NO ラジカルをもつ化合物、及び NO ラジカル  
を形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種  
15 の化合物 (a) とリン含有化合物 (b) とを、該化合物 (a) とリ  
ン含有化合物 (b) との重量比 1 : 10 ~ 100 : 1 で、共役ジエ  
ン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、及び  $\alpha$ -オレフィ  
ンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 (c) と共存さ  
せる重合防止方法。

20

1 6. 化合物 (a) が、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミ  
ン、立体障害性ニトロキシル化合物、及び立体障害性ヒドロキシル  
アミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であ  
る請求項 1 5 記載の重合防止方法。

25

1 7. N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンが、式 (I)

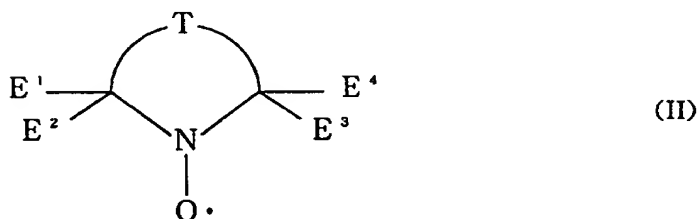


(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

で表される化合物である請求項 16 記載の重合防止方法。

5

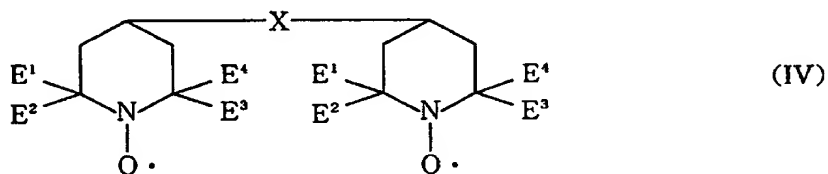
18. 立体障害性ニトロキシル化合物が、式 (II)



(式中、窒素原子は、2 個の 4 置換炭素原子と直接結合し、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  及び  $E_4$  は、各々独立に有機の基を表し、T は、5 若し

10 くは 6 員環を形成するのに必要な有機の基を表す。)

で表される化合物、または式 (IV)

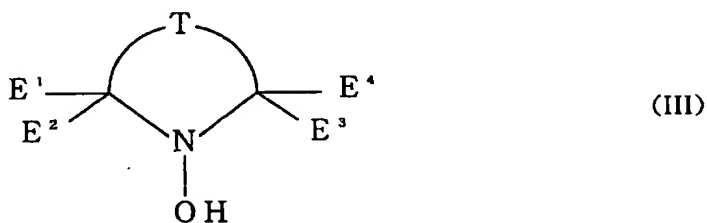


(式中、窒素原子は、2 個の 4 置換炭素原子と直接結合し、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  及び  $E_4$  は、各々独立に有機の基を表し、X は、2 価の

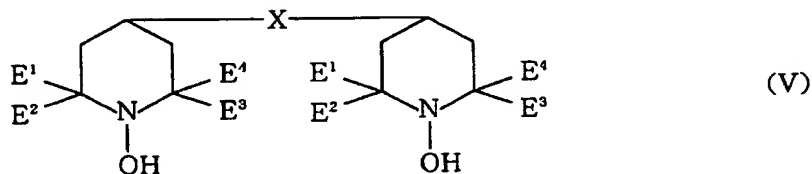
15 連結基を表す。)

で表される化合物である請求項 16 記載の重合防止方法。

19. 立体障害性ヒドロキシルアミン化合物が、式 (III)



(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Tは、5若しくは6員環を形成するのに必要な有機の基を表す。) で表される化合物、または式 (V)



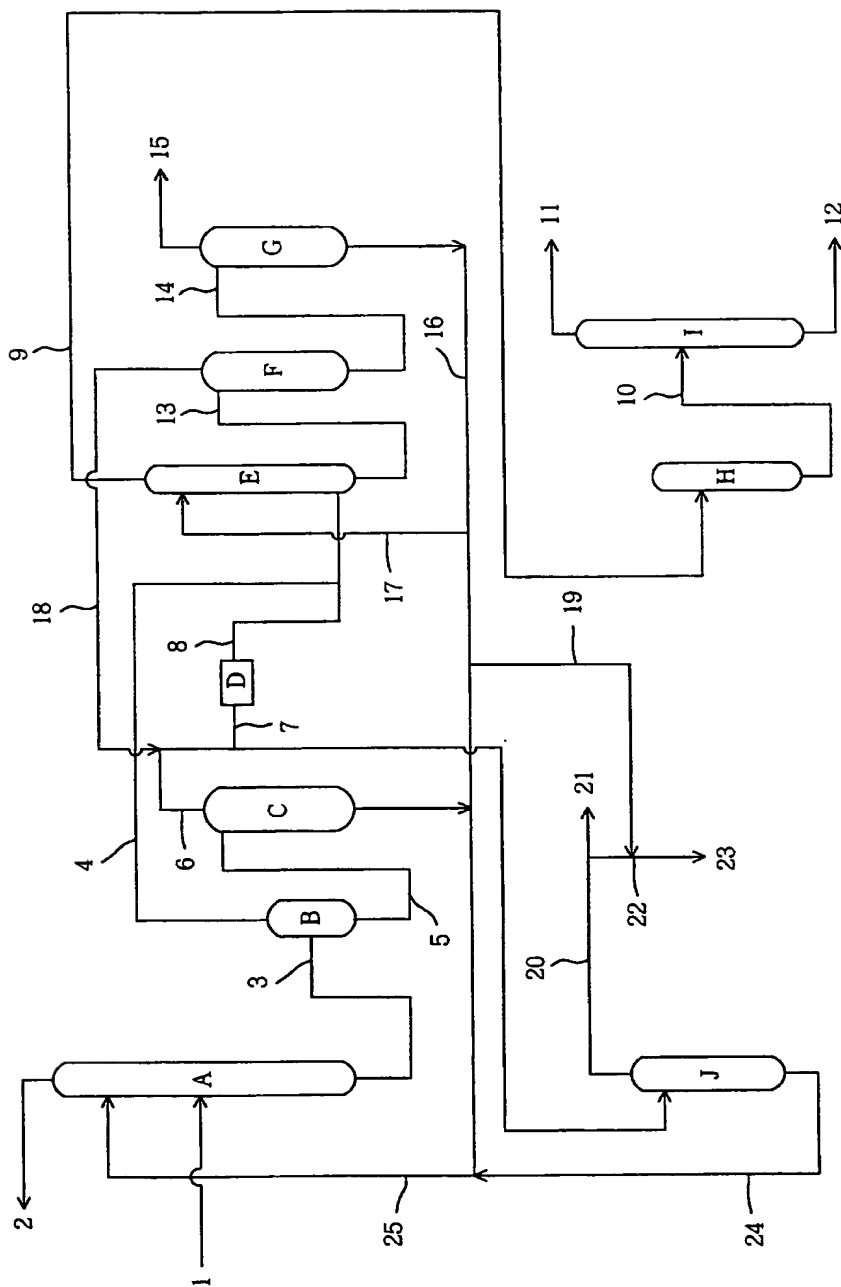
(式中、窒素原子は、2個の4置換炭素原子と直接結合し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>及びE<sub>4</sub>は、各々独立に有機の基を表し、Xは、2価の連結基を表す。) で表される化合物である請求項16記載の重合防止方法。

20. リン含有化合物 (b) が、リン酸化合物、リン酸化合物のエステル化物、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、ホスフィン化合物、及びヘキサアルキルホスホラストリアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項15記載の重合防止方法。

21. 単量体(c)が、共役ジエンである請求項15記載の重合防止方法。

22. 共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む  
5 蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの精製方法において、化合物(a)とリン含有化合物(b)とを共役ジエンと共存させる請求項15記載の重合防止方法。

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C07C11/18, 11/167, 239/08, 7/20, C07F9/09, 9/50, C08F2/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07C11/18, 11/167, 239/08, 7/20, C07F9/09, 9/50, C08F2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-316026, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 9 December, 1997 (09. 12. 97), Claims & EP, 810196, A1 & US, 5856562, A	1-22
A	JP, 5-202256, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 10 August, 1993 (10. 08. 93), Claims (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 May, 1999 (12. 05. 99)

Date of mailing of the international search report  
25 May, 1999 (25. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 99/01017	
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl. <sup>8</sup> C 07 C 11/18, 11/167, 239/08, 7/20 C 07 F 9/09, 9/50, C 08 F 2/40			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> C 07 C 11/18, 11/167, 239/08, 7/20 C 07 F 9/09, 9/50, C 08 F 2/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P, 9-316026, A (三菱化学株式会社), 9. 12月. 1997年 (09. 12. 97), 特許請求の範囲 & E P, 810 196, A1 & U S, 5856562, A	1-22	
A	J P, 5-202256, A (日本合成ゴム株式会社), 10. 8 月. 1993年 (10. 08. 93), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-22	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 12. 05. 99		国際調査報告の発送日 25.05.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大久保 元浩	4 V 9734 印
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483	